

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

4187176

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 58068923 A2 830425 <No. of Patents: 004>

MANUFACTURE OF CRYSTALLINE THIN FILM (English)

Patent Assignee: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Author (Inventor): MORI HIDEFUMI; IKEDA MASAHIRO

IPC: *H01L-021/20; H01L-021/84

Derwent WPI Acc No: *G 83-H3059K;

JAPIO Reference No: *070162E000008;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applc No	Kind	Date
JP 58068923	A2	830425	JP 81166950	A	811019 (BASIC)
JP 59028327	A2	840215	JP 82137392	A	820809
JP 87056651	B4	871126	JP 82137392	A	820809
US 4534820	A	850813	US 434536	A	821015

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 81166950 A 811019

JP 82137392 A 820809

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01131523 **Image available**

MANUFACTURE OF CRYSTALLINE THIN FILM

PUB. NO.: 58-068923 [JP 58068923 A]

PUBLISHED: April 25, 1983 (19830425)

INVENTOR(s): MORI HIDEFUMI

IKEDA MASAHIRO

APPLICANT(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> [000422] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-166950 [JP 81166950]

FILED: October 19, 1981 (19811019)

INTL CLASS: [3] H01L-021/20; H01L-021/84

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 35.1 (NEW ENERGY SOURCES -- Solar Heat)

JOURNAL: Section: E, Section No. 187, Vol. 07, No. 162, Pg. 8, July 15, 1983 (19830715)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an excellent crystalline thin film on an amorphous substance, by disposing on a substrate a periodical unevenness having the same rotational symmetry as that of the crystal axis of a crystal face grown preferentially.

CONSTITUTION: A film 3 of a metal material (Au or the like) to form a eutectic or compound with a crystal raw material is deposited on a substrate 1 of an amorphous substance (glass or the like) or a metal (stainless steel or the like). Then, a crystal raw material (Si or the like) is deposited thereon to form a molten alloy with the film 3. The excessive Si is made to separate out on the substrate 1 to obtain a crystalline thin film 4. In this case, a periodical unevenness 2 having the same rotational symmetry as that of the crystal axis of a crystal face(e.g., (111) plane)pefferentially grown in parallel to the substrate surface is previously formed on the substrate 1. by the effect of the periodical unevenness 2, the crystalline thin film 4 can be made uniform in orientation, and a polycrystalline thin film 5 is formed in the other regions.

⑨ 日本国特許序 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭58-68923

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 21/20
21/84

識別記号
7739-5F
7739-5F

⑩ 公開 昭和58年(1983)4月25日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 結晶薄膜の製造方法

研究所内

⑦ 発明者 池田正宏

武藏野市緑町3丁目9番11号

本電信電話公社武藏野電気通信

研究所内

② 特願 昭56-166950

② 出願 昭56(1981)10月19日

⑦ 発明者 森英史

武藏野市緑町3丁目9番11号
本電信電話公社武藏野電気通信

⑦ 出願人 日本電信電話公社

⑦ 代理人 弁理士 雨宮正季

明細書

出させることを特徴とする結晶薄膜の製造方法。

発明の名称

結晶薄膜の製造方法

各説明文の範囲

(1) 非晶質体または金属の基板上に、結晶原料と前記結晶原料と共に又は化合物となる金属材料より結晶を析出させた場合、前記基板面に平行に優先的に成長する結晶面の結晶相と同じ回転対称性を有する周期的凹凸を基板上に配置し、次に上記基板上に金属を海綿状に被覆させ、前記金属と結晶原料より結晶を析出させることを特徴とする結晶薄膜の製造方法。

(2) 非晶質体または金属の基板上に結晶原料と、上記結晶原料と共に又は化合物となる金属材料より結晶を析出させた場合、基板面に平行に優先的に成長する結晶面の結晶相と同じ回転対称性を有する周期的凹凸を平面基板上に被覆させる金属層に形成し、次に前記金属と結晶原料より結晶を析出させることを特徴とする結晶薄膜の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は非晶質体及び金属上に半導体等の結晶薄膜を製造する方法に関するものである。

結晶薄膜を得る方法としては、従来、液相成長法、化学気相成長法、蒸着法、スパッタ法等が知られているが、前記いずれの方法においても粗結晶を用いて、この粗結晶により結晶薄膜を成長させるものである。即ち、良好な結晶薄膜を得るために、蒸着として準細結晶板を用い、かつ成長させようとする結晶の格子定数と前記蒸着の準結晶の格子定数を一致せしめなければならなかつた。

しかしながら、ガラス等の非晶質体基板上に以質の結晶薄膜を成長させうることが可能であれば、低成本の太陽電池、大面积のディスプレイパネル等が製造可能となるのは明かである。

このような非晶質体上に結晶薄膜を成長させる方法として、学術雑誌、Applied Physics

Letter 第37巻、第454頁(1980年)に、非晶質体であるガラス基板表面に、周期1~4μmで深さ100nmの窓を形成し、この窓上にケイ素を化学気相法により被覆させ、次いで該面に酸化膜を生成させ、ヒータにより1300°Cに10~20秒間加熱して、ケイ素の結晶薄膜を得る方法が示されている。しかしながら、この方法によれば、(1)結晶薄膜を得るためにには、被覆したケイ素の上にさらに酸化膜を形成しなくてはならない、(2)結晶化させるには1300°Cもの高溫が必要である、などの欠点があつた。

本発明はこのような欠点のない結晶薄膜の製造方法を提供することを目的とする。即ち、酸化膜の形成を必要とせず、さらには被覆における熱処理が不要であり、かつ良好な結晶薄膜を非晶質体等の上に得る方法を提供することを目的とする。

したがつて、本発明による結晶薄膜の製造方法は、非晶質体または金属基板上に、結晶原料と前記結晶原料と共晶又は化合物となる金属より結晶を析出させた場合、前記基板面に平行に優先的に成長する結晶面の結晶軸と同じ回転対称性を有する周期的凹凸を、前記基板上に被覆させる金属層に形成し、次いで、前記金属と結晶原料より結晶を析出させることを特徴とするものである。

特開昭58-68923(2)
成長する結晶面の結晶軸と同じ回転対称性を有する周期的凹凸を前記基板上に配置し、次にこの基板上に前記金属を薄膜状に被覆させ、前記金属と結晶原料より結晶を析出させることを特徴とするものである。

また、本発明による第2の結晶薄膜の製造方法は、非晶質体または金属基板上に、結晶原料と、前記結晶原料と共晶又は化合物となる金属より結晶を析出させた場合、前記基板面に平行に優先的に成長する結晶面の結晶軸と同じ回転対称性を有する周期的凹凸を、前記基板上に被覆させる金属層に形成し、次いで、前記金属と結晶原料より結晶を析出させることを特徴とするものである。

本発明によれば、従来の方法と異なり、酸化膜を形成せしめる必要がなくなり、更には高溫の熱処理を要さないと言う利点がある。

本発明を更に詳しく説明する。

本発明によれば、まず、非晶質基板あるいはその基板に金属を被覆したものの前記基板上に、周期的凹凸を形成せしめる。この周期的凹凸は金属

及び結晶原料より前記基板上に結晶析出させた場合、平行に優先的に成長する結晶面の結晶軸と同じ回転対称性を有するものである。すなわち、非晶質あるいは金属基板上に直角の結晶薄膜をさらに半導体薄膜を成長させるためには、人工的に結晶方位を配列させることが必要である。たとえば、熱炉法等によりガラス基板上にケイ素の半導体を被覆させた場合、基板温度が500~800°C以上では、基板の影響により特定の結晶面が基板に平行に成長することが知られているが、高純度の良好な結晶薄膜を得るためににはもう一つの結晶軸を他の方法により配列すればよい。本発明において、このもう一つの結晶軸の配列を基板面に平行に配列する結晶面を基板面垂直方向から見た場合の回転対称性と同じ対称性を有する周期的凹凸により行うものである。

前記周期的凹凸は、本発明の第1の発明においては非晶質または金属基板に形成が成し、その上面に、結晶原料と結晶化室を形成する金属を被覆させる。一方、本発明の第2の発明においては、非

晶質体等の基板上に金属を被覆させ、この金属上に周期的凹凸を形成する。

このような周期的凹凸のピクテは10μm以下であるのが好ましく、最も好ましくは1μm以下である。10μmを超えると良好な結晶が成長しにくくなるからである。

このような結晶原料は基本的に金属と共晶または化合物を形成し、結晶を析出せしめるものであればいかなるものでもよい。たとえば、Si、Ge、更には化合物半導体であるGaAs、GaP、InP、GaAsP 等であることができる。

また前記金属も基本的に決定されるものではない。すなわち、前記結晶材料と共晶ないし化合物の形より結晶を析出するものであればいかなるものでもよい。たとえば、Al、Ag、Al、Pd、Pt、Ge、In、Pb 等であることができる。

この金属の被覆層は好ましくは数百nm以上であるのがよい。

非晶質体基板としては、たとえばガラス、Si、Ni などの非晶質体であつてもよく、またステン

レス等の金属材料であることもできる。

また、本発明による第1および第2の発明において、基板と金属層との間に、結晶原料より成る層を設けることが好ましい。この層を介在させることにより、生じる結晶薄膜の均一性が向上する。

次に本発明によれば結晶原料および結晶材料より結晶を析出させるものであるが、この具体的方法は限定されるものではなく、たとえば、蒸着法、スパッタ法、化学気相法を用いることができる。

この膜、基板温度を共晶温度付近あるいはそれ以上、または化合物生成温度付近あるいはそれ以上に保持することにより、所望の結晶が析出する。

実施例1

第1図は本発明によりシリコン結晶を石英ガラス基板1上に成長させた実施例である。平面基板1上に金属層3としてAuを用いて、Si-Au複合合金よりケイ素を析出させると基板面に対し(111)面が優先的に成長し正三角形の結晶粒が発生する。そこで第1図(a)に示す周期的凹凸2を石英基板1上に作成した。このような形状はたとえば

次のようにして作製することができる。石英ガラス基板1上にレジスト(たとえばシブレー社A41350J)を塗布し、次にたとえばHe-Cdレーザ等からのレーザ光を直疊干渉させた状態で上記レジストにグレーティングを露光する。次に基板1を60°回転し、同様に直疊干渉させたレーザ光を照射し前記グレーティングに直れてもう一つのグレーティングを露光し、現像処理を行うと第1図(a)に示すパターンがレジストに形成される。前記レジストをマスクにリアクティブスパッタエッテンダ法等で石英ガラス基板1をエクチングすると所望の形状が得られる。

次に前記基板1を真空蒸着装置内に入れ、真空中に排気した後、Auを蒸発させ、前記基板1上に厚さ0.1μmのAu膜3を被覆させる、第1図(b)。次に基板1を380°Cに加熱し、続いてSiを蒸発させ、前記基板1に被覆させる。被覆したSiは膜次Auと反応し、ある濃度で格子合金を形成する。蒸着の進行により最初のSiは基板1上に析出しはじめると、基板1上に周期的な凹凸2があ

るため、これらの影響を受け、方位のそろつた結晶薄膜となる(第1図(c))。前記実施例において基板1とAu膜3の間にあらかじめケイ素層を100Å程度蒸着しておくと、結晶薄膜の均一性が向上した。さらに、前記ケイ素をイオンプレーティングすると、より効果のあることがわかつた。

電子回折で調べた結果、前記ケイ素結晶膜4は基板1に平行に(111)面が配向した半結晶薄膜であつた。なお、5は多結晶薄膜を示す。

実施例2

第2図は本発明の他の実施例である。石英ガラス基板1上に厚さ0.1μm程度のAu膜3を蒸着し、次に前記実施例と同様に周期的凹凸を有するレジストを前記基板1上に形成する。前記レジストをマスクにスパッタエッティングによりAu膜3をエクチングし周期的凹凸2をAu膜3上に形成する(第2図(a))。次に前記基板1を真空蒸着装置内に入れ、排気した後380°C程度に加熱しケイ素を蒸着すると、基板1上にケイ素の半結晶薄膜4が得られた(第2図(b))。

また前記実施例では、周期的凹凸2を形成する手段として、グレーティングの2重露光を行つたが、同様な回転対称性を有する图形であればよく、普通的のホトゾンクラフィに使用するマスクを使つ方でも良い。

以上説明したように本発明は結晶原料と金属上で結晶を析出させるとともに、結晶方位の制御を平面基板上に結晶を析出させた場合の結晶の対称性と同じパターンを有する基板上の周期的凹凸または基板上に被覆させた金属層に設けられた周期的凹凸により行うため、非晶質基板あるいは金属基板上でも良質の半導体結晶薄膜が、低価でしかも高い成長速度で製造できる。このため、本発明は、安価な太陽電池や大型のパネルディスプレイ等の製造に有効である。

図面の簡単な説明

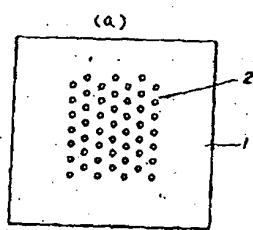
第1図は基板上に周期的凹凸を配置して結晶薄膜を得る本発明の実施例を説明するための図で、(a)は基板の正面図、(b) (c)は断面図である。

第2図は平面基板上に周期的凹凸を有するAu膜を配置して結晶薄膜を得る本発明の他の実施例の説明図である。

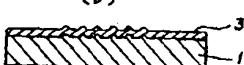
1…石英ガラス基板、2…周期的凹凸、3…Au膜、4…結晶薄膜、5…多結晶薄膜。

出願人代理人 関 一 正

第1図



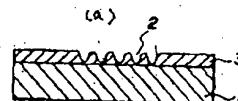
(b)



(c)



第2図



(b)

